

[CN1357899A]

Title:

Application of carbon nanotube as electrode material of super capacitor

Abstract:

The present invention discloses a kind of composite electrode materials comprising carbon nanotube and composite metal oxide for super capacitor. On the basis of utilizing effectively the great specific surface area of carbon nanotube, the high conductivity and special nanometer synergistic effect of carbon nanotube is used, so that the electrode material accumulates energy depending on both electric double-layer principle and cell principle for composite metal oxide, resulting in high energy density and high specific power.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

H01G 9/042

H01G 4/008 H01M 4/48

H01M 4/58

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00132073.4

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1357899A

[22] 申请日 2000.12.13 [21] 申请号 00132073.4

[71] 申请人 中国科学院成都有机化学研究所

地址 610041 四川省成都市人民南路四段九号

[72] 发明人 瞿美臻 于作龙 江 奇

周固民 陈栋梁

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 碳纳米管用于超级电容器电极材料

[57] 摘要

本发明公开了一种复合型超级电容器电极材料,由碳纳米管与金属复合氧化物组成。在有效利用碳纳米管大比表面的基础上,利用碳纳米管的高导电性和特殊的纳米协同效应,使电极材料既能依靠电双层原理储能,又可依靠金属复合氧化物通过电池原理或锂离子电池原理储能,不但可获得高的能量密度,同时又可获得高的比功率。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种超级电容器电极材料,其特征在于电极材料由碳纳米管和金属复合氧化物复合而成。
2. 根据权利要求1所述的电极材料,其特征在于所述金属复合氧化物中有一种元素为 Li。
3. 根据权利要求2所述的电极材料,其特征在于所述金属复合氧化物为 $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_{1.92}\text{I}_{0.08}$ 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 中的一种或几种。
4. 根据权利要求2或3所述的电极材料,其特征在于所述电极材料在制成电极片之后,经过预处理形成 SEI 膜,然后再组装成电容器。
5. 根据权利要求2或3所述的电极材料,其特征在于所述电极材料在制成电极片之前,经过有机物包裹处理。
6. 根据权利要求1所述的电极材料,其特征在于所述金属复合氧化物在复合材料中的重量比在 0% - 90%之间。
7. 根据权利要求6所述的电极材料,其特征在于所述金属复合氧化物在复合材料中的重量比在 2% - 60%之间。
8. 根据权利要求1所述的电极材料,其特征在于所述碳纳米管内径在 2 - 20nm, 外径 6 - 30nm, 石墨化程度大于 60%。
9. 根据权利要求8所述的电极材料,其特征在于所述碳纳米管表面羟基和羧基官能团摩尔数之和与碳纳米管总碳摩尔数比小于 5%。
10. 根据权利要求9所述的电极材料,其特征在于所述碳纳米管表面羟基和羧基官能团摩尔数之和与碳纳米管总碳摩尔数比小于 2%。

碳纳米管用于超级电容器电极材料

本发明公开了一种超级电容器电极材料，也可用作锂离子电池电极材料，属于电化学领域。

超级电容器(supercapacitor)，又叫电化学电容器、电双层电容器，其工作原理是在电极与电解液界面形成空间电荷层（电双层），依靠这种电双层积蓄电荷，储存能量。随着研究的深入和技术的进步，对超级电容器储能的方式又有了新的认识，如“法拉第准电容（pseudocapacitance）”储能等。与普通电容器相比，超级电容器的上限容量骤然跃升了3~4个数量级，达到了数F及以上的大容量。正缘于此，它享有“超级电容器”的美称。

超级电容器类似于可充电电池，但比可充电电池（如镍氢电池和锂离子电池）具有更高的比功率和更长的循环寿命，其比功率达到千瓦数量级以上，循环寿命在万次以上，几乎没有充放电过电压，工作温度范围宽。超级电容器在移动通讯、信息技术、电动汽车、航空航天和国防科技等方面都有着极其重要和广阔的应用前景。大功率的超级电容器对于电动汽车的启动、加速和上坡行驶具有特别重要的意义：在汽车启动和爬坡时快速提供大电流以获得大功率，在正常行驶时由蓄电池对其充电；在刹车时快速储存发电机产生的大电流。这样可免除蓄电池大电流放电，大大延长蓄电池的使用寿命，提高电动汽车的实用性；若其容量能进一步提高，可望取代电池的使用。鉴于电化学超级电容器的重要性，各工业发达国家都给予了高度的重视，并作为国家重点的战略研究和开发项目：1996年欧洲共同体制定了电动汽车超级电容器的发展计划（Development of Supercapacitors for Electric Vehicles）；美国能源部（包括美国军方）也制定了相应的发展电化学超级电容器的研究计划，其近期（1998-2003年）目标要达到500W/Kg的比功率，2003年以后更高的目标是要达到1500W/Kg的比功率，循环使用寿命在10000次以上。现在关键的问题是如何提高超级电容器的容量。

电极材料是影响超级电容器容量的决定因素。理想的电极材料要求结晶度高、导电性好、比表面积大、微孔集中在一定的范围内（要求微孔大于2nm）。现有的电双层电容器电极材料主要有：活性炭系列和过渡金属氧化物系列。以活

性炭为电极材料的电双层电容器的研究是从 1954 年 Beck 发表的相关专利开始的。满足要求的碳材料有活性炭粉末、活性碳纤维、碳气溶胶、网络结构活性炭以及某些有机物的炭化产物等。到目前为此,得到的比表面积最大的活性炭比表面积可超过 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 。但是比表面积大,并不意味着由其构成的电容器的容量就大。因为与容量大小直接相关的是电极材料的有效比表面积,虽然现在找到的活性炭的比表面积有 $2000\text{m}^2/\text{g}$,但其实际利用率不超过 30%,因为小于 2nm 的微孔是不能形成电双层的。就现有的活性炭电极材料来看,其单电极的容量没有超过 200F/g 。但是碳材料来源丰富,价格低廉,同时其表面易形成活性官能团(如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等),可以产生“法拉第准电容”现象,由准电容现象所产生的电容量往往可以是由纯粹的电双层现象产生的电容量的 10-100 倍以上,从而大大提高超级电容器的电容量。

正是为了充分利用准电容原理,提高电双层电容器的容量,经科学家的不断探索,发现过渡金属氧化物作电极材料具有良好的效果。如: RuO_2 、 $\text{RuO}_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$ 、 MoO_x 、 VO_x 、 TiO_2 等。其中效果最好的是由 T.R.JOW 研究的 $\text{RuO}_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$ 电极材料,其单电极的电容量可达到 720F/g 。在活性电极中加入导电乙炔后,会使材料的大电流放电性能大大改善,功率密度可达到 100KW/Kg ,且可在 $-52\sim 73^\circ\text{C}$ 的范围内连续充放电 60000 次以上。可以说是目前效果最好的制作超级电容器的电极材料。但它有一个致命的弱点,就是成本太高,无法推广使用。所以人们开始寻找其他的过渡金属氧化物作电极材料,但到目前还没有多大进展。

碳纳米管的出现为超级电容器的开发提供了新的机遇。

碳纳米管是九十年代初发现的一种纳米级无缝管状石墨结构碳材料,管径几纳米到几十纳米,管长几微米到几十微米。碳纳米管比表面积大,结晶度高,导电性好,管内外径可通过合成工艺加以控制,可使比表面利用率达到 100%,因而有可能成为一种理想的超级电容器电极材料。

美国专利 6,031,711 对采用碳纳米管 (CNTs) 作超级电容器电极材料作了原理性分析和详细的推测,包括筛选特殊的碳纳米管、对碳纳米管进行表面处理以增加法拉第容量和使碳纳米管表面功能化(官能团化)等提高超级电容器的性能,其基本原理还是通过电双层储能和电极材料表面的氧化还原反应储能。

尽管有将 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与碳纳米管复合作为超级电容器电极材料的报道，但 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的量占总重量的 70% 以上，没有从根本上降低成本，不具备商业开发价值。

本发明的目的是提供一种复合型超级电容器电极材料，由碳纳米管和金属复合氧化物组成。与现有的超级电容器电极材料相比，它具有更高的能量密度；与现有的电池电极材料相比，它又具有更大的比功率。

本发明是通过如下过程实现的：将碳纳米管与过渡金属氧化物（如 MoO_x 、 VO_x 、 TiO_2 等）或金属复合氧化物（如锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_{1.92}\text{I}_{0.08}$ 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 等）等复合形成复合材料，利用碳纳米管的大比表面、高导电性和特殊的纳米协同效应，不但可使金属复合氧化物高度分散，获得大电流充放电性能，同时可利用金属复合氧化物作为电池电极材料时高能量密度，提高复合材料的比容量。所形成复合材料既适合用作超级电容器电极材料，也可用于电池电极材料。

碳纳米管与金属复合氧化物形成电极材料，除电双层原理储能之外，更主要的是利用电池或锂离子电池原理储能。由于碳纳米管的高导电性和纳米协同效应，使得锂离子的嵌入和脱嵌的速度大大加快，保证了能量的快速存储与释放。

碳纳米管本身有效比表面相对较大，加上与纳米级的金属复合氧化物复合，使比表面大大增加，能通过电双层存储更多的能量；碳纳米管与金属复合氧化物之间存在着较强的相互作用（首先表现在碳纳米管的高导电性，其次是协同效应），这种相互作用使得金属复合氧化物在充放电过程中能较快的输出或得到电子，降低极化程度，使金属复合氧化物作为电化学储能的主体成为可能。或许这种方式不能将金属复合氧化物中储存的能量全部释放出来，但与锂离子电池相比，其大电流密度充放电的性能得到了根本的改变。

由于碳纳米管存在较大的比表面，利用锂离子电池原理储能时就会消耗大量金属复合氧化物中的锂来形成钝化膜（SEI 膜），结果只有少量锂嵌入和脱嵌，达不到大量储能的目的。一种方法是采用预先形成 SEI 膜的方式减少金属复合氧化物中锂的消耗：将碳纳米管与金属复合氧化物的复合材料制成电极片，用金属锂作对电极， $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 或 $1\text{M LiPF}_6/\text{PC}$ 为电解液，通过充电过程在复合材料表面形成 SEI 膜。这种处理不但可提高储能密度，同时可使电解液耐更高的电压。

另一种方法是对碳纳米管表面进行有机物包裹,使其成为离子导体,电子的绝缘体,如包裹聚醋酸乙烯、聚丙烯酸盐等,降低碳纳米管表面形成的 SEI 膜的厚度,从而减少金属复合氧化物中锂的消耗。

碳纳米管与金属复合氧化物的重量比例应有一个合适的范围。这个范围取决于碳纳米管的表面性质和金属复合氧化物能提供锂离子的能力。如果碳纳米管石墨化程度高、缺陷少,则复合材料中金属复合氧化物的量可以从零增加到 90% (重量)。金属复合氧化物的量增加到 60% (重量) 以后,以复合材料为电极材料的超级电容器更类似于电池,有高的能量密度,但充放电电流与电双层电容器的相比要明显降低。

当碳纳米管表面羟基和羧基官能团摩尔数之和与碳纳米管总碳摩尔数比小于 5% 时,复合材料中金属复合氧化物的量可以从 5% (重量) 增加到 60% (重量)。如果碳纳米管表面羟基和羧基官能团摩尔数之和与碳纳米管总碳摩尔数比大于 10%, 则增加复合材料中金属复合氧化物的重量分数也不能达到提高复合材料比容量的目的,因为在利用锂离子电池原理储能时,锂因形成 SEI 膜而大量消耗。即使通过预先形成 SEI 膜的方式避免锂的消耗,但也存在电极材料的导电性明显下降的问题。最好碳纳米管表面羟基和羧基官能团摩尔数之和与碳纳米管总碳摩尔数比小于 2%。

以碳纳米管与金属复合氧化物的复合材料为超级电容器电极材料时,电解液最好用有机电解液,同时含有锂盐,如 $1\text{M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4/\text{PC}$ 含 1M LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等或 $1\text{M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4/\text{EC-DEC}$ 含 1M LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等。

本发明与现有技术的区别是:

现有技术利用碳纳米管的特殊结构和表面易形成官能团的特点将它用作超级电容器电极材料,依靠电双层原理和表面的氧化还原反应储能;或者利用碳纳米管与 $\text{RuO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 形成复合材料,依靠碳纳米管的有效大比表面来分散 $\text{RuO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 而获得高的比功率和能量密度。

本发明在利用碳纳米管有效的大比表面的基础上,利用碳纳米管的高导电性和特殊的纳米协同效应,将碳纳米管与过渡金属氧化物或金属复合氧化物等形成复合材料,在依靠电双层原理储能的同时,依靠金属复合氧化物的电池原理或锂离子电池原理储能。

本发明中对碳纳米管的要求是：内径在 2 – 20nm，外径 6 – 30nm，石墨化程度高，表面官能团少。最好碳纳米管的石墨化程度大于 60%，表面羟基和羧基官能团摩尔数之和与碳纳米管总碳摩尔数比小于 2%。

本发明中的碳纳米管可用其他碳材料替代，如活性炭粉末、活性碳纤维、碳气溶胶、网络结构活性炭以及某些有机物的炭化产物等，可通过添加高导电碳材料（如乙炔黑、碳纳米管等）来改变这些碳材料的导电性。

本发明的能量密度和比功率均介于纯粹电双层电容器电极材料与电池电极材料之间。能量密度比电池的低，比纯粹电双层电容器的高；比功率比纯粹电双层电容器的低，比电池的高。